

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 928.370

N° 1.350.581

Classification internationale :

C 08 f

Feuilles et autres articles comportant un revêtement d'un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène.

Société dite : E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 18 mars 1963, à 16^h 41^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 16 décembre 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 4 de 1964.)



(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 22 mars 1962, sous le n° 181.791, au nom de M. Edward Noonan SQUIRE.)

La présente invention se rapporte à des structures revêtues d'un élastomère, spécialement des structures transparentes.

Dans la technique antérieure, on a utilisé de nombreuses matières plastiques transparentes comme produits de remplacement du verre. En général, ces matières plastiques ont l'avantage, par rapport au verre, de se briser plus difficilement, d'être plus faciles à fabriquer, spécialement lorsque des formes inhabituelles doivent être obtenues, et lorsqu'elles se brisent, de ne pas former la multitude de bords vifs dangereux que forme le verre brisé. Elles ont pour inconvénient de se rayer facilement, de se tacher rapidement en surface au cours de leur utilisation, de changer de couleur et de se détériorer d'une manière générale beaucoup plus rapidement que le verre.

L'invention a pour objet la production de structures comportant un revêtement superficiel transparent qui résiste aux rayures, dont la couleur ne se modifie pas, qui est extrêmement durable et qui, en outre, n'a pas d'effet fâcheux sur les caractéristiques de transmission de lumière de la structure de base.

Conformément à l'une de ses caractéristiques, l'invention vise des structures comprenant un support continu et unitaire recouvert d'une pellicule d'un élastomère fluorocarbure, qui comprend un copolymère de fluorure de vinylidène et de l'hexafluoropropylène, à raison de 45 à 85 % en poids de fluorure de vinylidène. Les copolymères préférés sont des copolymères binaires contenant de 55 à 75 % de poids de fluorure de vinylidène, et des terpolymères contenant, en plus du fluorure de vinylidène et de l'hexafluoropropylène, un monomère tel que l'acide méthacrylique, le méthacrylate de glycidyle,

l'éthylène diméthacrylate et l'acrylonitrile. De préférence, la proportion de ce troisième constituant est comprise entre 0,5 et 2 % en poids par rapport au polymère pris dans son ensemble. Ces terpolymères sont des composés nouveaux.

On peut obtenir les copolymères par des techniques classiques de polymérisation par addition et des exemples illustrant leur production, ainsi que certaines de leurs propriétés sont donnés sur les tableaux I et Ia.

(Voir tableaux I et Ia, pages 2, 3 et 4)

Sur le tableau Ia, T_B désigne la résistance à la traction avant rupture, E_B désigne l'allongement avant rupture, le rendement est donné en grammes de copolymère obtenus, et on entend par « sécante » la charge de traction nécessaire pour un allongement de 100 % de l'échantillon.

On obtient les pellicules soumises aux essais en dissolvant le copolymère dans de l'acétate d'éthyle pour former une solution d'une viscosité de 3 à 4 poises qu'on verse sur une plaque de verre et laisse sécher à la température ambiante. Ensuite, on fait cuire la pellicule à 85 °C pendant une heure et on effectue les essais. Les pellicules essayées ont une épaisseur de 0,075 à 0,1 mm.

On transforme les élastomères (copolymères) des exemples 1 à 36 en filaments par extrusion à travers une filière d'extrusion classique pour filaments. Il n'est pas nécessaire d'étirer les filaments mais, si on le désire, on peut les étirer, auquel cas on préfère qu'ils soient réticulés. On décrit ci-après des procédés appropriés à cet effet.

On détermine les viscosités des compositions des exemples 1 à 36 en utilisant des solutions de 10 g d'élastomère dans 100 cm³ de solvant. Les viscosi-

TABLEAU I

Exemple n°	Hexafluoro- propylène	Fluorure de vinylidène	Autres monomères	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Eau	Autres ingrédients	Temp.	Pression	Temps	Rendement	Poids de VF ₁
	g	g		g	cm ³		°C	kg/cm ²	min	g	%
1.....	48	48	Acide méthacrylique 0,1 g	0,5	160	-	82	73,8	180	39,7	53,2-54,8
2.....	35	35	Acide méthacrylique 0,05 g	0,5	160	-	30	63,2	125	42	
3.....	48	48	Acide méthacrylique 0,2 g	0,5	160	-	79	8,6	153	70	
4.....	48	48	Acide méthacrylique 0,4 g	0,5	160	-	78	105	157	63	
5.....	48	48	Acide méthacrylique 0,1 g	0,5	160	H ₂ O 20 saturée à 23°C avec Na ₂ SO ₄		105	330	35,9	
6.....	48	48	Acide méthacrylique 0,5 g	0,5	160	Idem	78	93,1	220	24,5	
7.....	48	48	-	0,5	160	Idem	78	86,1	217	24,5	
8.....	48	48	Méthacrylate de glycidyle 1,0 g	1,0	160	Na ₂ HPO ₄ , 2 g	75	77,3	180	15,7	
9.....	55	40	Méthacrylate de glycidyle 2,0 g	0,5	160	Na ₂ HPO ₄ , 2 g	75	70,3	120	9,7	
10.....	48	48	Éthylène diméthacrylate 1,0 g	0,5	160	H ₂ O saturée à 23°C avec Na ₂ SO ₄	76	86,4	300	12,4	
11.....	48	48	Méthacrylate de glycidyle 0,4 g	0,5	160	Na ₂ HPO ₄ , 2 g	75	72,0	170	49,4	
12.....	55	40	Méthacrylate de glycidyle 0,3 g	0,5	160	Na ₂ HPO ₄ , 2 g	75	63,3	385	18,9	
13.....	48	48	Méthacrylate de glycidyle 0,2 g	0,5	160	Na ₂ HPO ₄ H ₂ O saturée à 23°C avec Na ₂ SO ₄	75	73,8	350	8,1	
14.....	48	48	Acrylonitrile 0,4 g	0,5	160	-	75	70,3	340	65,9	
15.....	48	48	Méthacrylate 0,4	0,5	160	-	75	73,8	360	68,8	
16.....	48	48	-	0,5	160	-	75	77,3	100	56,1	

17.....	48	48	Méthacrylate de glycidyle 0,2 g	0,5	160	-	75	73,8	180	74,2	
18.....	60	40	-	0,5	160	-	75	77,3	50	10	57,5-59,5
19.....	55	45	-	0,5	160	Perfluoronate d'ammonium 0,3 g	75	70,3	70	10	57,5-59,0
20.....	90	10	-	0,5	160	-	75	47,4	130	14	
21.....	80	20	-	0,5	160	Perfluoronate d'ammonium 0,3 g	75	49,2	130	30,3	38,2-40,5
22.....	55	45	-	0,5	160	Idem	75	77,3	49	73,0	59,0-60,5
23.....	60	40	-	0,5	160	Idem	75	70,3	70	77,5	58
24.....	80	20	Acide méthacrylique 0,5 g	0,2	160	Idem	75	45,7	300	7,5	
25.....	60	40	-	0,3	160	Idem	75	61,5	70	66,5	57
26.....	50	50	-	0,3	190	Idem	75	80,8	15	23,3	76
27.....	60	40	-	0,3	160	Idem	75	77,3	15	26,5	
28.....	70	30	-	0,3	160	Idem	75	63,2	15	6,5	71,2
29.....	40	50	-	0,3	160	Idem	75	84,3	15	0,645	
30.....	50	50	Alcool tertiobutylique 0,1 g	0,3	160	Idem	75	91,4	15	43,0	
31.....	50	50	-	0,3	160	Idem	75	77,3	15	62,7	62,0-64,2
32.....	50	50	Alcool tertiobutylique 0,2 g	0,2	160	Idem	75	98,4	15	25,1	77,7
33.....	50	50	Alcool méthylique 0,2 g	0,2	160	Idem	75	98,4	15	31,4	77,2
34.....	50	50	Alcool méthylique 0,4 g	0,3	160	Idem	75	100	15	39,8	
35.....	75	75	Alcool méthylique 0,2 g	0,2	160	Idem	75	*	15	5,65	74
36.....	50	50	Alcool tertiobutylique 0,05 g	0,2	160	Idem	75	*	15	27,2	88

* Pression autogène.
Les alcools des exemples 30 et 32 servent d'agents de transfert de chaîne.

TABLEAU I A

Échantillon n°	Caractéristiques de traction de la pellicule à température ambiante		
	T _B	E _B	Module de sécante (100 %)
	kg/cm ²	%	kg/cm ²
1.....	108	721	24,5
2.....	69,9	825	8,93
3.....	99,2	534	24,6
4.....	117	442	12,8
5.....	232	630	57,7
6.....	211	586	47,6
			(après étirage à 139 %)
7.....	94,9	645	—
8.....	216	714	79,6
9.....	43,6	655	10,2
			(après étirage à 139 %)
10.....	74,5	428	30,5
			(après étirage à 139 %)
11.....	106	867	10,8
12.....	—	—	—
13.....	—	—	—
14.....	66,4	682	17,9
15.....	101	738	17,6
16.....	85,7	740	20,2
17.....	124	727	27,6
18.....	145	761	25,1
19.....	102	654	22,5
20.....	4,41	2 220	0,41
21.....	2,97	2 220	0,65
22.....	97,0	650	23,8
23.....	97,3	740	20,2
24.....	8,79	2 220	7,59
25.....	62,8	1 028	9,63
26.....	222	640	52,4
27.....	131	631	27,1
28.....	142	515	25,2
29.....	(fendillements lors de la coulée)		
30.....	157	536	48,4
31.....	136	700	67,5
32.....	236	609	83,7
33.....	169	556	42,7
34.....	280	752	54,2
35.....	—	—	—
36.....	385	474	167

tés choisies sont portées sur le tableau II pour illustrer la gamme préférée de poids moléculaires. On mesure la viscosité en poises à l'aide d'un viscosimètre à ampoule de Gardner-Holt.

(Voir tableau II, colonne ci-contre)

On utilise les élastomères préparés conformément aux exemples 1 à 36 pour revêtir la surface d'une résine de polyméthacrylate, moulée, d'une pellicule

TABLEAU II

Elastomère de l'exemple	Solvant	Viscosité en poises à 21 °C
1.....	Acétate d'éthyle	0,85
2.....	Tétrahydrofuranne	0,7
3.....	Idem	1,40
4.....	Idem	4,40
24.....	Acétate d'éthyle	0,65
25.....	Idem	3,7
26.....	Idem	2,25
28.....	Idem	1,75
30.....	Idem	6,0
31.....	Idem	5,0
34.....	Idem	2,9

de polyéthylène, d'une pellicule de téréphtalate de polyéthylène, d'une feuille moulée de polyméthyl méthacrylate, d'une résine acrylique coulée sur un polyméthacrylate, des panneaux en résine phénol formaldéhyde renforcée par des fibres de verre, de panneaux en téréphtalate de polyéthylène renforcés par des fibres de verre, des feuilles de copolymère d' α -méthylstyrène et de méthacrylate de méthyle, et de feuilles des produits de condensation de bis-phénols et de phosgène, de résines de polycarbonate, de fluorure de polyvinyle, de fluorure de polyvinylidène et de copolymères d'acrylonitrile et de méthacrylate de méthyle. Chacun des supports ci-dessus, lorsque sa surface est revêtue de l'un des élastomères fluorocarbures des exemples 1 à 36, forme une feuille ou un panneau résistant fortement aux éraflures et aux souillures ou taches.

De préférence, on applique l'élastomère fluorocarbure sur le support en le dissolvant dans un solvant et en enduisant ensuite le support par immersion. Des groupes fonctionnels pouvant être réticulés, tels que —C—C— , —COOH , etc. peuvent être

incorporés dans la chaîne de polymère de manière à constituer une structure finale qui résiste aux solvants et qui puisse adhérer parfaitement au support. Non seulement, le solvant utilisé doit dissoudre l'élastomère fluorocarbure, mais encore le support en matière plastique doit y être de préférence légèrement soluble, bien qu'il ne doive pas être assez soluble dans les conditions de revêtement pour se fendiller ou devenir opaque. Les solvants qu'on préfère utiliser sur les supports précités avec les élastomères fluorocarbures des exemples 1 à 36 sont l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'acide acétique et la méthyl éthyl cétone, bien qu'on puisse également utiliser d'autres esters à bas poids moléculaire, ainsi

que d'autres aldéhydes, acides organiques et cétones de bas poids moléculaire. La viscosité de la solution d'élastomère fluorocarburé est de préférence comprise entre environ 0,5 et 3 poises. Lors de l'enduction de feuilles par immersion, on a constaté qu'il est désirable d'enduire par immersion une feuille non étirée d'étirer ensuite la feuille enduite, si cela est possible, étant donné qu'on obtient ainsi des feuilles possédant de meilleures qualités optiques, une meilleure résistance aux chocs et une durée plus grande que des feuilles étirées avant leur enduction. Le procédé de revêtement par immersion décrit ci-dessus est extrêmement avantageux quand on forme des surfaces en élastomères fluorocarburés ayant d'environ 0,0013 à 0,38 mm d'épaisseur, spécialement d'environ 0,0025 à 0,038 mm d'épaisseur. Des pellicules plus épaisses, d'environ 0,23 mm d'épaisseur, sont avantageuses quand on doit les utiliser avec des abrasifs grossiers, mais ces pellicules superficielles plus épaisses doivent généralement être formées par stratification et non par enduction.

L'opération de revêtement n'affecte pas les caractéristiques de transmission de lumière des supports, quels qu'ils soient. Ce fait est surprenant car même les vapeurs des solvants tels que des esters, des acides, des aldéhydes et des cétones, attaquent des supports tels que les polyacrylates et les polycarbonates, en fendillant et en craquelant le support, en le rendant opaque et en le détériorant d'une manière générale. En réalité, ces supports enduits peuvent avoir un pouvoir de transmission de lumière meilleur que le support non revêtu. On suppose que la raison de ce phénomène est l'indice de réfraction faible du revêtement formé d'un dérivé polyfluorohydrocarburé par comparaison avec celui du support. On soumet des échantillons de « Plexiglass II » (feuille acrylique de Rohm et Hass) non enduits, de 10,16 cm de côté et de 3,12 mm d'épaisseur, à un essai de transmission de lumière, avant et après une exposition de cinq cents heures dans un appareil « XW Atlas Waether-Ometer », en utilisant un cycle de deux heures comprenant cent deux minutes dans une atmosphère sèche à 60-65 °C et dix-huit minutes dans une atmosphère humide à 32 °C, du charbon filtré constituant la source de lumière. Le « Plexiglass » recouvert d'un élastomère fluorocarburé est également un échantillon de 10,16 cm de côté et de 3,12 mm d'épaisseur. L'élastomère fluorocarburé utilisé est celui de l'exemple 23 et on l'applique sous la forme d'une solution dans l'acétone d'une viscosité de 1,5 poise, le revêtement ayant une épaisseur de 0,016 mm. On procède à un essai concernant la transmission de lumière conformément à la méthode ASTM D-971. Les résultats, en pourcentages de transmission de lumière, des trois essais, sont portés sur le tableau III.

TABLEAU III

Expérience	Sans revêtement		Revêtement d'élastomère fluorocarburé	
	Matière de départ	Après 500 heures d'exposition	Matière de départ	Après 500 heures d'exposition
	%	%	%	%
1.....	92,8	92,6	95	92,4
2.....	92,7	92,4	95	92,7
3.....	92,7	92,5	95	92,9

Les pourcentages sont des transmissions de lumière.

On procède ensuite à des essais pour connaître la résistance aux abrasifs des surfaces revêtues d'un élastomère fluorocarburé conformément à la présente invention et on effectue la corrélation avec d'autres surfaces en matières plastiques, comme on le voit sur le tableau IV. Dans ces essais on utilise un disque de 7,75 cm recouvert d'étamine et tournant à une vitesse de 200 t/mn sous une pression de 7 g/cm², avec un abrasif ménager ordinaire dont les particules ont un diamètre maximum de 0,18 mm.

TABLEAU IV

Matière	Rétention du brillant après dégraissage pendant		
	1 mn	10 mn	100 mn
	%	%	%
Feuille de résine acrylique revêtue à sa surface d'un élastomère fluorocarburé.	100	100	100
Feuille de résine de polycarbonate revêtue à sa surface d'un élastomère fluorocarburé.	100	—	—
Feuille de résine acrylique mouillée.	58	54	60
Feuille de résine de polycarbonate.	75	—	—

Le tableau V illustre la résistance aux chocs plus élevée obtenue quand on a étiré des supports revêtus d'un élastomère fluorocarburé et il montre également que l'opération d'enduction n'altère pas la résistance aux chocs et l'aptitude à l'étirage des feuilles, contrairement à ce qu'on aurait pu prévoir, car beaucoup de surfaces en matières plastiques, comprenant les surfaces en polymères de méthacrylate, se fissurent, perdent leur résistance aux chocs et ne peuvent pas être étirées après avoir été mises en contact avec des aldéhydes, des esters, des cétones ou des acides organiques inférieurs.

TABLEAU V

Support		Surface		Procédé de formation	Essai de résistance aux chocs hauteurs * cm	Résultats
Substance	Épaisseur mm	Substance	Épaisseur mm			
Résine acrylique « Lucite 129 ».	3,87	Elastomère fluorocarbure	0,0025	Enduction par immersion	22,85	Non souillé
Résine acrylique « Lucite 129 ».	3,87	Verre	0,15	Verre collé à une feuille supérieure de « Lucite »	21,56	Verre brisé
Résine acrylique « Lucite 129 ».	3,87	Elastomère fluorocarbure	0,0025	Enduction par immersion	40,6	Hauteur de rupture
Résine de méthacrylate de méthyle extrudée « Lucite »	0,5 mm, étiré depuis 3,13 mm	Idem	0,0025	Enduction par immersion, feuille coulée orientée biaxialement et en forme de dôme	144,8	Non endommagé
Résine de méthacrylate de méthyle extrudée « Lucite »	0,8 mm, étiré depuis 3,13 mm	Idem	0,0025	Enduction par immersion, feuille coulée orientée biaxialement et en forme de dôme	144,8	Non endommagé
Plexiglass II.....	6,25	Néant	-	-	147,3	Fractures
Plexiglass II.....	0,7 mm, étiré depuis 6,25 mm	Elastomère fluorocarbure	0,0025	Enduction par immersion, feuille de 16,5 x 16,5 cm orientée biaxialement et en forme de dôme	144,8	Non endommagé
Plexiglass II.....	1,3 mm, étiré depuis 6,25 mm	Elastomère fluorocarbure	0,0025	Idem	144,8	Non endommagé

* Les échantillons sont des morceaux carrés de 7,62 cm de côté (sauf mention contraire) montés horizontalement sur un tube métallique de 5,08 cm de diamètre. On laisse tomber verticalement une bille en acier de 226,8 g au centre de l'échantillon à partir de la hauteur mentionnée et à la température ambiante.

En plus des résultats de cet essai, on a constaté que lorsque des feuilles de 2,5 mm de résines de polyesters ou de résines acryliques renforcées avec des fibres de verre sont soumises à essais dans lesquels on laisse tomber une bille de 226,8 g d'une hauteur de 7,62 cm, la surface est endommagée. Quand on applique de l'encre sur la face opposée à celle sur laquelle tombe la bille, il se produit un écoulement capillaire de l'encre le long des fibres de verre à l'endroit endommagé. Quand une feuille de ce genre en résine de polyester ou en résine acrylique renforcée par des fibres de verre est revêtue d'une pellicule mince d'un élastomère fluorocarbure, la pellicule subsiste sous forme d'une surface intégrale et homogène même sous des chocs qui provoquent la séparation des fibres de verre et de la résine à la surface. En raison de la résistance remarquable aux intempéries des élastomères fluorocarbures, le corps de la structure est protégé à un degré élevé contre l'infiltration de l'humidité à travers les fibres, infiltration qui, pendant les intempéries, aboutit à une détérioration du produit stratifié et à une détérioration finale de celui-ci. Les feuilles faites d'une résine de polyester et d'une résine acrylique renforcée par des fibres de verre qui sont recouvertes d'un élastomère fluorocarbure possèdent une résistance améliorée aux rayures par rapport à des feuilles similaires ne comportant pas de revêtement et elles sont protégées des endommagements dus aux chocs.

On a constaté que les élastomères fluorocarbures de la présente invention ont une résistance exceptionnelle à l'action des intempéries. Des essais d'une durée de deux mille heures dans un dispositif d'essai aux intempéries accéléré « Weather-Ometer », une exposition d'un an au climat de la Floride et une exposition de plusieurs mois au climat d'une zone tempérée n'ont pas eu d'effet visible sur des supports revêtus de ces élastomères.

Les structures revêtues de la présente invention résistent à l'attaque par les hydrocarbures, y compris l'essence et le kérosène, les hydrocarbures aromatiques, y compris le benzène, le toluène et le xylène, et les alcools tels que l'alcool méthylique. Les pellicules superficielles peuvent toutefois être dissoutes par la pyridine, l'acide acétique, des esters de bas poids moléculaire et des cétones et aldéhydes de bas poids moléculaires. On peut augmenter la résistance aux solvants par réticulation, par exemple à l'aide d'une irradiation qui peut être exécutée avec une machine de Van de Graaf ou par traitement avec un peroxyde ou du fluorure d'azote. Le terpolymère acide méthacrylique/hexafluoropropylène/fluorure de vinylidène peut être réticulé avec

de l'hexaméthylène-diamine, par exemple en traitant une solution à 10 % de l'interpolymère dans du tétrahydrofur avec de l'hexaméthylène diamine à 1 %, la réticulation se produisant pendant le séchage qui est de préférence exécuté à environ 80 °C.

Les supports revêtus d'élastomères fluorocarbures sont particulièrement avantageux comme produits de remplacement pour des panneaux de verre lorsque la résistance à la rupture est une caractéristique importante.

RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

A. Des structures comprenant un support unitaire et continu revêtu d'une pellicule d'un élastomère fluorocarbure comprenant un copolymère de fluorure de vinylidène et de l'hexafluoropropylène et contenant de 45 à 85 %, de préférence de 55 à 75 %, en poids, de fluorure de vinylidène, ces structures présentant en outre les caractéristiques suivantes prises isolément ou en combinaison :

1° Le copolymère contient également de 0,05 à 2 % en poids d'acide méthacrylique, de méthacrylate de glycidyle, d'éthylène diméthacrylate ou d'acrylonitrile;

2° Le support est une matière plastique renforcée par des fibres de verre, de préférence un polymère de méthacrylate de méthyle;

3° Le support est une matière plastique transparente, de préférence un polymère de méthacrylate de méthyle;

4° La pellicule d'élastomère fluorocarbure a une épaisseur comprise entre 0,0013 et 0,38 mm.

B. Un procédé de fabrication de la structure visée sous A, qui consiste à appliquer à la surface du support, de préférence par immersion, une solution de l'élastomère fluorocarbure dans un aldéhyde, une cétone, un ester ou un acide organique de bas poids moléculaire.

C. Des terpolymères comprenant de 45 à 85 %, de préférence de 55 à 75 %, en poids, de fluorure de vinylidène, de l'hexafluoropropylène et de 0,5 à 2 % en poids d'acide méthacrylique, de méthacrylate de glycidyle, d'éthylène diméthacrylate ou d'acrylonitrile.

D. Des articles mis en forme tels que pellicules et des filaments, contenant une composition comprenant un terpolymère tel que visé sous C.

Société dite :

E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

Par procuration :

Alain CASALONCA